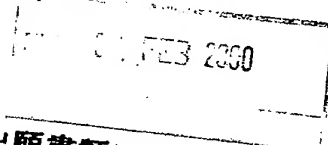


PCT/JP99/06986
10.12.99

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年12月11日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第353327号

出願人
Applicant(s):

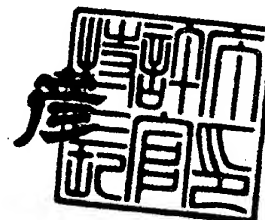
積水化成品工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3094664

【書類名】 特許願

【整理番号】 103522

【提出日】 平成10年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29B 9/16

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県守山市守山4-1-14-203

 【氏名】 松村 英保

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県近江八幡市中小森町659-15

 【氏名】 森岡 郁雄

【発明者】

 【住所又は居所】 奈良県天理市富堂町156-11

 【氏名】 平井 孝明

【発明者】

 【住所又は居所】 奈良県生駒市俵口町423-20

 【氏名】 藤島 稔

【発明者】

 【住所又は居所】 奈良県奈良市芝辻町1-5-7

 【氏名】 上野 裕之

【特許出願人】

 【識別番号】 000002440

 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号

 【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100075155

 【弁理士】

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体を製造するに際して、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子を使用して、この予備発泡粒子を発泡成形金型に充填し、発泡成形した後、前記の金型表面温度を90～150℃とし、さらに60～1200秒間、前記温度を保持することを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 2】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子としては、熱可塑性ポリエステル系樹脂と発泡剤とを高温高压下で熔融混練した後、押出發泡して得た発泡体を裁断してなるものを用いることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 3】

予備発泡粒子に対して、揮発性発泡剤を使用して、前記粒子による樹脂のガラス転移温度以下の温度下、圧力1～50 kg/cm²（ゲージ圧）で、かつ1～24時間含浸することを特徴とする請求項 2 に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 4】

予備発泡粒子に対して揮発性発泡剤を含浸するに際して、揮発性発泡剤として無機ガスを使用して気相含浸することを特徴とする請求項 3 に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 5】

無機ガスが二酸化炭素であることを特徴とする請求項 4 に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂の型内発泡成形体の製造方法に関するものであり、更に詳しくは、工業部品容器、食品容器等に使用される低密度で耐熱性などの諸特性に優れ、外観の仕上がりの良い型内発泡成形体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート樹脂に代表される熱可塑性ポリエステル系樹脂は比較的安価で耐薬品性、耐溶剤性、耐候性等の化学的性質、耐熱性、剛性、ガスバリアー性等の物理的性質に優れることが評価されて、電気・電子部品、自動車部品といった工業部品、フィルム、ボトル容器等の包装分野に広く用いられている。熱可塑性ポリエステル系樹脂を基材樹脂とした、軽量でかつ緩衝性、断熱性に優れた発泡成形体の検討もなされている。例えば、特開昭51-50365号公報は、高融点ポリエステルを湿式成形又は乾式成形した未延伸成形物に、ポリエステルの非溶媒もしくは難溶媒である低沸点液体を含浸させたポリエステル系潜在発泡性成形物を開示しており、この潜在発泡性成形物を可塑化温度以上に加熱することによって、極めて嵩高な発泡体が得られるとしている。また、特開昭59-135237号公報は、発泡させた線状ポリエステル樹脂を開示し、さらに当該発泡樹脂のシートを成形してオープン加熱可能な食品容器が得られるとしている。

【0003】

しかしながら、前者はポリエステルの糸を紡糸して糸状成形物とし、これに発泡剤である低沸点液体を含浸させたものを油浴中に浸漬して発泡させており、最終的には糸状発泡体を得ることを目的としている。従って、前者の公報には糸状発泡体を再度加工して、糸状以外の成形体とする技術思想はない。後者は線状ポリエステル／ポリカーボネートのブレンド物を高温で処理し、ポリカーボネートから放出された二酸化炭素を発泡剤として押出發泡させて発泡シートを製造するもので、同公報の実施例には0.83 g/ccの密度のものしか例示されておらず、低密度の発泡体は得られにくい問題点がある。

【0004】

本出願人は、既に低密度の発泡シートを工業的に製造する方法として、特開平 2-251543 号公報を提案し、実用化に成功した。この低密度発泡シートを原反とし、真空成形、マッチモールド成形等の方法で所望の形状の軽量容器に成形できるようになったのである。また更に低密度の発泡シートとするには、本出願人が特公平 5-83573 号公報で開示した製造方法即ち、押出發泡した直後の発泡体を急冷して、結晶化度が 30% 以下の一次発泡シートを作成し、その後この発泡体を 60℃ 以上に加熱することによってさらに大きく発泡させて二次発泡シートとする方法を採用すれば良い。

【0005】

以上の様に、押出發泡により製造した発泡シートを成形して発泡容器とすることについては数多く検討されてきたが、熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡粒子を型枠内に充填して二次発泡成形することにより、融着した型物形状の発泡体を得る、いわゆる型内発泡成形法については未だ十分に検討されていない状況にあり、本出願人はこの方法についても詳細に検討した。

【0006】

通常、ポリスチレン系樹脂の発泡成形体を型内発泡成形法で得るには、樹脂に発泡剤を含浸させる工程、発泡剤を含浸させた樹脂を加熱して発泡粒子とする工程、この発泡粒子を金型に充填して加熱膨張させ発泡成形する工程を経て行われる。しかし、ポリエステル系樹脂にこれらの工程を適用した場合、ポリエステル系樹脂はガスバリアー性に優れるが故に、発泡剤の含浸に多大な時間を必要としたり、あるいは全く含浸出来ない場合もあり、また含浸および発泡時の加熱で高度に樹脂の結晶化が進行した発泡粒子となり、これを型内に充填し二次発泡成形させても発泡粒子同士は融着せず型通りの成形体を得られないという問題があった。

【0007】

そこで、本出願人は押出機を用いてポリエステル系樹脂と発泡剤とを熔融混練して押出發泡を行い、得られた押出發泡体を切断し予備発泡粒子とする工程を採用し、かつ予備発泡粒子の結晶化度を 25% 以下とすることで、これを二次発泡成形すると粒子同士は互いに融着して目的の型内発泡成形体を得られることを知

見して提案した（特開平 8-174590 号公報）。

【0008】

しかしながら、型内発泡成形体の融着を良くするには予備発泡粒子の結晶化度を低く抑える事が必要で、必然的に得られる型内発泡成形体の結晶化度も低くなるので、耐熱性に劣ったものしか得られない欠点があった。従って、耐熱性に優れた型内発泡成形体を得るには、通常成形時の加熱水蒸気圧（ゲージ圧）を 1.0 kg/cm^2 を越えるように設定して、結晶化を進めなくてはならず、この場合、成形体表面に凹凸が発生する等の外観の仕上がりが悪くなる欠点があった。一方、耐熱性に優れた型内発泡成形体を得るには、比較的結晶化度の高い予備発泡粒子を用いる事が必要となり、この場合成形体の融着は低下し、成形体の機械的強度の低下を招く事になる。

【0009】

成形体の耐熱性を高める手段として、一旦金型から成形体を取り出してから樹脂のガラス転移温度以上にオープンなどを用いて加熱する方法もある。しかしこの場合、長時間の加熱処理を要するとともに加熱処理スペースが必要となり、経済的にも不利益であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は機械的強度と外観の仕上がりが良好で、かつ耐熱性に優れた熱可塑性ポリエステル系樹脂による型内発泡成形体を経済的に製造する方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決するべく鋭意研究の結果、型内発泡成形する際に、予備発泡粒子同士を融着させて成形体とした後、直ちに冷却して成形体を金型外に取り出すのではなく、この成形体に接する金型表面温度を特定温度以上に保持してから冷却することにより解決出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、請求項 1 に記載したように、熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体を製造するに際して、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子を使用して、この予備発泡粒子を発泡成形金型に充填し、発泡成形した後、前記の金型表面温度を 90～150℃とし、さらに 60～1200 秒間、前記温度を保持することを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法を提供するものである。そして融着成形体に接する金型表面温度が 90℃未満であると、成形体の結晶化を促進させる効果は弱く、長時間の処理時間が必要となり生産性が大幅に低下するからである。また 150℃を越えると成形品表面に溶けが発生し外観が悪くなるという不都合がある。特に好ましい温度は 95～140℃である。一方、保熱の時間が 60 秒未満であるとやはり耐熱性付与は不十分となり、1200 秒を越えると保熱過剰となり不都合となるからで、最終的に得られる成形体の肉厚にもよるが、好ましくは 90～900 秒である。

【0013】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル系樹脂とは、ジカルボン酸に二価アルコールを反応させて得られる高分子量の鎖状ポリエステルである。ジカルボン酸としては、主にテレフタル酸が多く用いられているが、ブチレンジカルボン酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などである。他方、二価アルコールとしては、エチレングリコールが主に用いられているが、ブチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどである。上記熱可塑性ポリエステル系樹脂のうち、この発明で用いるのに適したものは、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキサントレフタレート樹脂などであり、特に好ましくはポリエチレンテレフタレート樹脂であり、PET ボトルを回収して再生した再生ポリエチレンテレフタレート樹脂も好適に使用できる。熱可塑性ポリエステル系樹脂の中で最も広く使われているポリエチレンテレフタレート樹脂を本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡成形体の予備発泡粒子製造用原料として用いた場合、結晶化スピードが速く、予備発泡粒子の結晶化度が高度に進行する傾向があり、金型内で予備発泡粒子同士を強く融着させることが困難なため、融着率が低く、機械的強度の弱い成形品となりがちである。従って、使用す

るポリエチレンテレフタレート樹脂に結晶化スピードの遅い遅結晶性熱可塑性ポリエステル系樹脂、例えばフタル酸とシクロヘキサンジメタノールを主成分とするポリエステル、テレフタル酸とイソフタル酸とエチレングリコールからなるポリエステル樹脂及びフタル酸とシクロヘキサンジメタノールを主成分とする非晶性ポリエステルから選ばれた一種あるいは二種以上を混合して使用して結晶化を抑制しておくことが特に好ましい。

【0014】

また、熱可塑性ポリエステル系樹脂の成分中に少量のグリセリン、ペンタエリスリトール、ピロメリット酸、トリメリット酸等のトリオール、テトラオール、トリカルボン酸、テトラカルボン酸を含んでもかまわない。

また、本発明は請求項2に記載したように、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子としては、熱可塑性ポリエステル系樹脂と発泡剤とを高温高压下で熔融混練した後、押出發泡して得た発泡体を裁断してなるものを用いることを特徴としている。

【0015】

ここで使用する押出機については特に制限はなく、通常この種の押出發泡成形に使用される単軸押出機、二軸押出機などであり、更にはこれらを連結したタンデム型であってもよい。ダイは色々なものを使用する事ができる。例えば、多数の孔が配置された多孔ダイ、円環状のダイ、フラットダイなどが挙げられる。これらのダイからシート状、ストランド状（ロッド状）、板状の発泡体が押出されるが、特に発泡体の形状についてはどのような形状であっても良い。

【0016】

上記押出發泡体を裁断して粒子状に加工したものを予備発泡粒子として使用する。例えば、円環状のダイから押出してマンドレル上を進行させシート状の押出發泡体としたり、フラットダイより押出して、チルロールによりシート状の押出發泡体とした場合、直ちにあるいは一旦巻き取り機などによりロール状で保管した後、裁断機や粉碎機にて裁断して予備発泡粒子とすることが出来る。また、多孔ダイより押出されたストランド状の発泡体は、発泡完了前もしくは発泡完了後水槽の中に通されて冷却された後、ペレタイザーなどにより所定の形状、大きさ

に裁断し、予備発泡粒子とすることが出来る。さらに、切断カッターを多孔ダイのダイフェースに設置すれば、押出物は発泡途中もしくは発泡完了後に直ぐさま裁断されるので、これを予備発泡粒子とすることも可能である。この場合、多孔ダイの下部に水槽などを設けておき、裁断された予備発泡粒子を水中に落下させて冷却する事が好ましい。予備発泡粒子の形状としては、例えば円柱状、球状、チップ状など様々なものを用いることができる。

【0017】

更に本発明においては予備発泡粒子として、押出した熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡シートを容器状あるいはフラット板等に成形し、食品容器、包装容器、仕切材等に使した後、それらの成形品を回収し、裁断または粉碎したものも予備発泡粒子として用いることが出来る。使用済みの成形品をこのように再利用することにより、プラスチック資源を有効に活用することができる。

【0018】

押出發泡時に使用する發泡剤としてはいろいろなものを使用することが出来るが、大別すると、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルカボンアミド、重炭酸ナトリウムなどの熱可塑性ポリエステル系樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する化学発泡剤や、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ノルマルヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素、塩化メチル、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロプロパンなどのハロゲン化炭化水素、二酸化炭素、窒素、空気などの不活性な無機ガス等である。これらの中でも飽和脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素を使用した場合、金型からこれら発泡剤を含んだ溶融樹脂が放出されて発泡する瞬間に、溶融樹脂の熱を奪って溶融樹脂を冷却させる作用があり、その結果、予備発泡粒子の結晶化度はより低く抑えられるので好ましい。発泡剤は通常、熱可塑性ポリエステル系樹脂 100 重量部に対して 1～20 重量部用いられる。

【0019】

さらに請求項 3 に記載したように、予備発泡粒子に対して、揮発性発泡剤を使用して、前記粒子による樹脂のガラス転移温度以下の温度下、圧力 1～50 kg/c

m²（ゲージ圧）で、かつ1～24時間含浸することを特徴とするほか、請求項4に記載したように、予備発泡粒子に対して揮発性発泡剤を含浸するに際して、揮発性発泡剤として無機ガスを使用して気相含浸することを特徴としている。

【0020】

そして、本発明の予備発泡粒子の嵩密度は0.02～0.3g/cm³であるが、嵩密度の調整は使用する発泡剤の種類と量を選ぶことによって行うことができる。ただし、0.1g/cm³未満に発泡度を高くする場合は、嵩密度0.1～0.3g/cm³の予備発泡粒子に揮発性有機発泡剤または無機ガスを気相含浸させて発泡能を付与してから加熱膨張させるのが好ましく、こうすることで連続気泡率の低い予備発泡粒子となる。

【0021】

なお、揮発性発泡剤としては上記の飽和脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素から選ばれたものであり、特に常温で気体状のものが好ましい。また無機ガスとしては上記のうち特に請求項5に記載したように二酸化炭素が好ましい。

本発明の予備発泡粒子の連続気泡率は30%以下である。30%以下であると型内成形する際、融着率が低いばかりでなく発泡粒子間の空隙の多い機械的強度の低い発泡成形体しか得られないからで、好ましくは20%以下である。独立気泡率は、使用する発泡剤の種類と量に依存するだけでなく、押出發泡の温度条件の適正化やグリシジルフタレートのようなエポキシ化合物、無水ピロメリット酸のような酸二無水物、炭酸ナトリウムのような周期律表Ia、IIa族の金属化合物などを単体もしくは混合して加えることで樹脂の熔融粘度特性を改善することにより独立気泡率の高い予備発泡粒子を得ることができる。

【0022】

本発明の予備発泡粒子の結晶化度は、1.0～25.0%である。これは結晶化度が25.0%を越えると型内発泡成形する際に二次発泡性が低く、全く融着していない成形体となるからで、この場合、型内発泡成形時の加熱蒸気圧を高めても予備発泡粒子の結晶化が更に進行するので望ましくない。また、結晶化度が1.0%未満であると、型内発泡成形する際に、予備発泡粒子同士を融着させて成形体とした後、成形体に接する金型表面温度を特定温度以上に保持しても、

実質的に結晶化が進行せず、従って耐熱性に優れた成形体とはならない。好ましくは 1.0～10.0%であり、特に好ましくは 2.0～8.0%である。

【0023】

本発明での結晶化度は示差走査熱量計（DSC）を使用し、JIS K-7121に準じて測定する。例えば、熱可塑性ポリエステル系樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とする場合には、測定試料を容器に充填し、10℃/分の速度で昇温を行い、冷結晶化熱量と融解熱量を測定し、次式によって結晶化度を求めることができる。

【0024】

【数1】

$$\text{結晶化度（\%）} = \frac{\text{（モル当たりの融解熱量－モル当たりの冷結晶化熱量）} \times 100}{\text{（完全結晶熱可塑性ポリエステル系樹脂のモル当たりの融解熱量）}}$$

【0025】

ここで、完全結晶ポリエチレンテレフタレートのモル当たりの融解熱量は、高分子データハンドブック（培風館発行）によれば 29.6 kJ とされており、この数値を代入して算出する。

本発明の方法は、予備発泡粒子を金型に充填し、水蒸気を金型内に導入して予備発泡粒子同士を融着させて成形体とした後、成形体に接する金型表面温度を 90～150℃で 60～1200 秒保ち（以後この工程を「保熱工程」と呼ぶ）、その後冷却して成形体を金型外に取り出すことを特徴とする。融着した成形体はこの保熱工程により更に結晶化が加速され、耐熱性が付与される。前記請求項 1 のように融着成形体に接する金型表面温度が 90℃～150℃であると、成形体の結晶化を促進させる効果は高く、長時間の処理時間を必要とせず生産性が大幅に向上するからである。特に好ましい温度は 95～140℃である。一方、保熱の時間が 60～1200 秒であると耐熱性付与が充分となるからで、最終的に得られる成形体の肉厚にもよるが、特に好ましくは 90～900 秒である。

【0026】

保熱工程は、水蒸気を金型内に導入して予備発泡粒子同士を融着させて成形体とした後に行なうが、通常その後を実施する工程すなわち水蒸気で加熱された高温状態にある金型を水冷して間接的に成形体を冷却する工程の前段階として実施することが必要である。保熱には、この水冷を遅延させて金型表面を高温状態のまま維持させれば充分であるが、100℃程度の空気を金型に導入するのも更に効果的である。

【0027】

保熱工程により結晶化度が高められた成形体となるが、耐熱性を考慮すると、結晶化度は15%以上とすることが好ましく、さらには20%以上とすることが好ましい。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の実施形態として以下に実施例と比較例とを挙げて、この発明の優れている点を具体的に説明する。以下で単に部というのは、重量部を意味している。

なお、実施例、比較例中の予備発泡粒子および発泡成形体の性質は以下のようにして測定した。

【0029】

(予備発泡粒子の連続気泡率)

予備発泡粒子の全気泡のうち外部と連通している連続気泡の割合を示すものであり、次式により求める。

$$\text{連続気泡率} = (V - v) / V \times 100 \quad (\%)$$

(式中、Vは予備発泡粒子の体積(メスシリンダー内で発泡粒子を完全に水没させた状態で水位H2 (cm³)を読みとり、これから水没前の水位H1 (cm³)を引いて求める。)、vは空気比較式比重計(東京サイエンス社製、空気比較式比重計1000型)を用いて測定した発泡粒子の閉鎖気泡部分の体積を表す。)

(成形品の融着率の測定条件)

成形品の厚さ方向に深さ1mmの切目を入れ、その切目を上部にして試料片を折り曲げ、厚さ方向に破断させ、この破断した断面の全粒子個数に対して材料破壊している発泡粒子の個数を百分率にして示し、下記の判定基準に基づいて評価し

た。

【0030】

○：融着度60%以上

△：融着度40%以上、60%未満

×：融着度40%未満

（成形品の外観の仕上がり状態）

成形品外観の仕上がりを目視で観察し、下記の判定基準に基づいて評価した。

【0031】

○：粒子間の空隙、表面の凹凸がない

△：粒子間の空隙、表面の凹凸が少しある

×：粒子間の空隙、表面の凹凸が多い

（成形品の耐熱性）

成形品を約10cm×10cm×厚み2cmのサイズにカットし、各方向の加熱処理（150℃で1時間）前後の寸法から寸法変化率をそれぞれ測定し、これら3方向の寸法変化率の平均を求めた。下記の判定基準に基づいて評価した。

【0032】

○：平均寸法変化率2%未満

△：平均寸法変化率2%以上、5%未満

×：平均寸法変化率5%以上

【0033】

【実施例1】

熱可塑性ポリエステル系樹脂としてペットボトルリサイクル社のペットボトル回収ペレット75重量部とイソフタル酸成分を含有し、ポリエチレンテレフタレート樹脂に比べ結晶化スピードが遅い熱可塑性ポリエステル系樹脂（ユニチカ社製 MA-1344）25重量部、無水ピロメリット酸0.3重量部、炭酸ソーダ0.03重量部を口径が65mm、L/Dが35の押出機に入れ、スクリー回転数50rpm、バレル温度270-290℃でよく混合し、バレルの途中から発泡剤としてイソブタンを混合物に対し2重量%の割合で圧入した。押出機先端に取り付けられた金型はスリット幅が0.4mm、内径が60mmのサーキュラ金型

を用いた。金型から押出した熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させて円筒状発泡体にすると同時に冷却用マンドレル上を進行させた。この際、発泡体の内面を20℃の冷却水を内部に通水したマンドレルに接触させて急冷し、また外面はエアリングでエアーを吹きかけることで冷却した。

【0034】

マンドレルを通過後、円筒状発泡体を切り開いて、平坦で厚みが1mmの熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡シートとして巻取った。得られた発泡シートを裁断機にて裁断し5mm×3mm×1mmのチップ状の予備発泡粒子を作成した。

得られた予備発泡粒子の嵩密度は0.12g/cm³、連続気泡率は16.2%、結晶化度は3.6%であった。

【0035】

次に予備発泡粒子を耐圧密閉容器に入れ二酸化炭素5kg/cm²の圧力で圧入した後、常温で4時間保持した。その後密閉容器から予備発泡粒子を取り出し、300mm×400mm×20mmの金型を有する成形機に充填した後、0.4kg/cm²(G)で15秒間さらに0.7kg/cm²(G)で45秒間スチームを導入し、予備発泡粒子を加熱膨張させると同時に融着させた。ここで、スチーム導入終了直後の融着成形体に接する金型表面温度を測定したところ114℃であった。そして、この状態のままで保熱すべく120秒保持(金型表面温度は101℃まで低下した)した後水冷して、ポリエステル系樹脂発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の密度は0.11g/cm³、結晶化度は表皮部(発泡成形体の表面から2mmをスライスした。)で26.5%、中心部で27.2%であった。

【0036】

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表1に示す。いずれも良好なものであった。

【0037】

【実施例2】

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、結晶化スピードが遅い熱可塑性ポリエステル系樹脂(ユニチカ社製 MA-1344)を100重量部とした以外は実施例1と同じ方法で予備発泡粒子をつくった。得られた予備発泡粒子の嵩密度は0

、 1.1 g/cm^3 、連続気泡率は 14.1% 、結晶化度は 2.4% であった。得られた予備発泡粒子を実施例1と同じ方法で成形品に成形した。得られた発泡成形体の密度は 0.10 g/cm^3 、結晶化度は表皮部で 20.9% 、中心部で 21.8% であった。

【0038】

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表1に示す。いずれも良好なものであった。

【0039】

【実施例3】

熱可塑性ポリエステル系樹脂としてペットボトルリサイクル社のペットボトル回収ペレット85重量部と非晶性ポリエステル樹脂（イーストマンケミカル社製 PETG6763）15重量部とした以外は実施例1と同じ方法で予備発泡粒子をつくった。得られた予備発泡粒子の嵩密度は 0.12 g/cm^3 、連続気泡率は 14.2% 、結晶化度は 4.6% であった。得られた予備発泡粒子を実施例1と同じ方法で成形品に成形した。得られた発泡成形体の密度は 0.11 g/cm^3 、結晶化度は表皮部で 27.9% 、中心部で 28.8% であった。

【0040】

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表1に示す。いずれも良好なものであった。

【0041】

【実施例4】

熱可塑性ポリエステル系樹脂としてペットボトルリサイクル社のペットボトル回収ペレット75重量部とイソフタル酸成分を含有し、ポリエチレンテレフタレート樹脂に比べ結晶化スピードが遅い熱可塑性ポリエステル系樹脂（ユニチカ社製 MA-1344）25重量部、無水ピロメリット酸0.3重量部、炭酸ソーダ0.03重量部を口径が65mm、L/Dが35の押出機に入れ、スクリュウ回転数50rpm、バレル温度 $270-290^\circ\text{C}$ でよく混合し、バレルの途中から発泡剤としてブタンを混合物に対し2重量%の割合で圧入した。押出機先端に取り付けられた金型は、断面が円形で1.2mmの孔を16個有する多孔ダイを用いた

。金型から押出した熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させてストランド状発泡体になると同時に20℃に保たれた冷却水槽中に進行させた後、ペレットカッターによって裁断し、嵩密度 0.12 g/cm^3 、長径 3.5 mm ・短径 2.5 mm ・長さ 3.0 mm の円筒状の予備発泡粒子を作成した。

【0042】

次に上記発泡粒子を耐圧密閉容器に入れ二酸化炭素 5 kg/cm^2 の圧力で圧入した後、常温で4時間保持した。その後密閉容器から取り出して発泡槽内に入れ、 0.1 kg/cm^2 (G) で120秒間スチームを導入して再度発泡させた。ここで得られた発泡粒子の嵩密度は 0.049 g/cm^3 、連続気泡率は10.2%、結晶化度は4.4%であった。

【0043】

次に予備発泡粒子を耐圧密閉容器に入れ二酸化炭素 4 kg/cm^2 の圧力で圧入した後、常温で2時間保持した。その後密閉容器から予備発泡粒子を取り出し、 $300\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の金型に充填した後、 0.4 kg/cm^2 (G) で15秒間さらに 0.8 kg/cm^2 (G) で45秒間スチームを導入し、予備発泡粒子を加熱膨張させると同時に融着させた。ここで、スチーム導入終了直後の融着成形体に接する金型表面温度を測定したところ 117°C であった。そして、この状態のまま 120 秒保持（金型表面温度は 103°C まで低下した）した後水冷して、ポリエステル系樹脂発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の密度は 0.045 g/cm^3 、結晶化度は表皮部で27.7%、中心部で28.5%であった。

【0044】

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表1に示す。いずれも良好なものであった

【0045】

【実施例5】

金型に充填した予備発泡粒子を加熱膨張させると同時に融着させた後に、実施例1の保熱のための120秒保持に代え、 110°C の熱風を導入して60秒間保持した他は実施例1と同様にしてポリエステル系樹脂発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の密度は 0.11 g/cm^3 、結晶化度は表皮部で28.9%、中心部

で 29.4%であった。

【0046】

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表 1 に示す。

特に耐熱性に優れていた。

【0047】

【比較例 1】

金型に充填した予備発泡粒子を加熱膨張させると同時に融着させた後、直ちに水冷した他は実施例 1 と同様にしてポリエステル系樹脂発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の密度は 0.11 g/cm^3 、結晶化度は表皮部で 9.8%、中心部で 6.9%であった。

【0048】

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表 1 に示す。耐熱性に劣るものであった。

【0049】

【比較例 2】

予備発泡粒子を $300 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の金型を有する成形機に充填した後、 0.4 kg/cm^2 (G) で 15 秒間、 0.7 kg/cm^2 (G) で 45 秒間さらに 1.5 kg/cm^2 (G) で 120 秒間スチームを導入し、予備発泡粒子を加熱膨張させると同時に融着させ、直ちに水冷した他は実施例 1 と同様にしてポリエステル系樹脂発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の密度は 0.11 g/cm^3 、結晶化度は表皮部で 22.1%、中心部で 21.0%であった。

【0050】

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表 1 に示す。耐熱性には優れていたが、外観に劣るものであった。

発泡成形体の外観評価、融着率および耐熱性評価を行った。各々の測定結果を表 1 に示す。また成形品の融着性が悪く、機械的強度に劣るものであった。

【0051】

【表 1】

	予備発泡粒子			発泡成形体評価		
	嵩密度 (g/ml)	連続気泡率 (%)	結晶化度 (%)	外観	融着率 (%)	耐熱性 * (%)
実施例 1	0.12	16.2	3.6	○	○ 82	○ +1.2
実施例 2	0.11	14.1	2.4	○	○ 90	○ +1.9
実施例 3	0.12	14.2	4.6	○	○ 75	○ +0.7
実施例 4	0.49	10.2	4.4	○	○ 72	○ +0.5
実施例 5	実施例 1 に同じ			○	○ 82	○ +0.8
比較例 1	実施例 1 に同じ			○	○ 80	× +9.6
比較例 2	実施例 1 に同じ			×	○ 80	○ +1.7

* +は膨張を表す

【0052】

【発明の効果】

上記した本発明の製造方法によると、保熱工程によって結晶化度が高められ、低密度で耐熱性等の諸特性に優れるとともに外観の仕上がりが良好な型内発泡成形体を得ることができ、工業部品容器、食品容器等の用途に好適なものを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】工業部品容器、食品容器等に使用される低密度で耐熱性などの諸特性に優れ、外観の仕上がりの良い型内発泡成形体を得ること。

【解決手段】熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体を製造するに際して、熱可塑性ポリエステル系樹脂の予備発泡粒子を使用して、この予備発泡粒子を発泡成形金型に充填し、発泡成形した後、前記の金型表面温度を90～150℃とし、さらに60～1200秒間、前記温度を保持することを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂発泡体の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002440

【住所又は居所】

大阪市北区西天満二丁目4番4号

【氏名又は名称】

積水化成品工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100075155

【住所又は居所】

大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公
庫・住友生命ビル あい特許事務所

【氏名又は名称】

亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】

100087701

【住所又は居所】

大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公
庫・住友生命ビル あい特許事務所

【氏名又は名称】

稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】

100101328

【住所又は居所】

大阪市中央区南本町4丁目5番20号 住宅金融公
庫・住友生命ビル あい特許事務所

【氏名又は名称】

川崎 実夫

特平 10-353327

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002440]

1. 変更年月日	1995年 8月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪市北区西天満二丁目4番4号
氏 名	積水化成品工業株式会社